

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-25112

(43) 公開日 平成9年(1997)1月28日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 33/02 21/068			C 0 1 B 33/02 21/068	Z D

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-198121

(22) 出願日 平成7年(1995)7月11日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 福岡 宏文

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社精密機能材料研究所内

(72) 発明者 福平 正憲

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社精密機能材料研究所内

(72) 発明者 紺谷 義治

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社精密機能材料研究所内

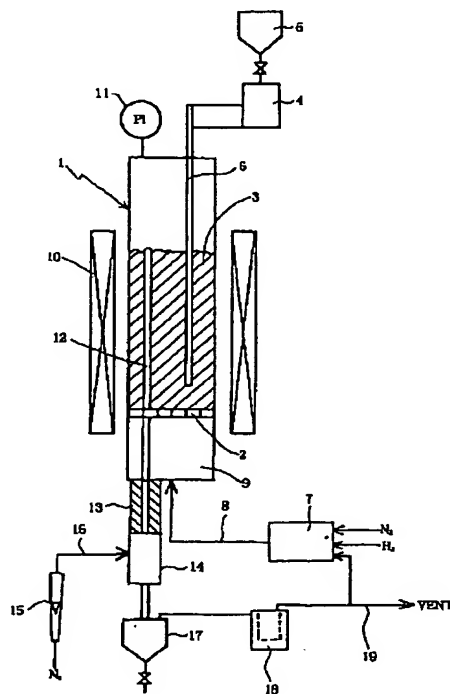
(74) 代理人 弁理士 小島 隆司

(54) 【発明の名称】 金属ケイ素の処理方法及び装置

(57) 【要約】

【解決手段】 金属ケイ素を非酸化性ガス雰囲気下において1150℃以上の温度域で処理する方法において、この処理によって生じる排ガスをガス排気管内に1100℃以上の温度を保持して流通させると共に、この1100℃以上に保持した排ガスを一酸化ケイ素トラップ装置に導入し、このトラップ装置で1100℃未満に急冷して、上記排ガス中の一酸化ケイ素を上記トラップ装置内で析出除去することを特徴とする金属ケイ素の処理方法。

【効果】 本発明によれば、ガス排気管内壁への一酸化ケイ素の析出・付着によるガス排気管の閉塞を防止でき、安定定常運転を可能とするものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属ケイ素を非酸化性ガス雰囲気下において1150℃以上の温度域で処理する方法において、この処理によって生じる排ガスをガス排気管内に1100℃以上の温度を保持して流通させると共に、この1100℃以上に保持した排ガスを一酸化ケイ素トラップ装置に導入し、このトラップ装置で1100℃未満に急冷して、上記排ガス中の一酸化ケイ素を上記トラップ装置内で析出除去することを特徴とする金属ケイ素の処理方法。

【請求項2】 非酸化性ガスが窒素ガス又はアンモニアガスを含有し、金属ケイ素を1150～1500℃の温度域で窒化処理することにより、窒化ケイ素を得るようにした請求項1記載の処理方法。

【請求項3】 窒化処理が流動層方式、回転炉方式又は移動層方式である請求項2記載の処理方法。

【請求項4】 金属ケイ素を非酸化性ガス雰囲気下において1150℃以上の温度で処理する処理装置本体と、この装置本体に連結されたガス排気管とを具備した金属ケイ素の処理装置において、上記ガス排気管にこのガス排気管内を流れる排ガスの温度を1100℃以上に保持する手段を設けると共に、上記ガス排気管の先端に一酸化ケイ素トラップ装置を連結し、かつこのトラップ装置に導入された排ガスの温度を1100℃未満に急冷する手段を設けたことを特徴とする金属ケイ素の処理装置。

【請求項5】 非酸化性ガスが窒素ガス又はアンモニアガスを含有し、処理装置本体が金属ケイ素を1150～1500℃の温度域で窒化処理して窒化ケイ素を製造する窒化ケイ素製造用反応装置本体である請求項4記載の処理装置。

【請求項6】 反応装置本体が流動層反応器、回転炉反応器又は移動層反応器である請求項5記載の処理装置。

【請求項7】 排ガスの温度を1100℃以上に保持する手段が、ガス排気管を断熱する断熱手段又はガス排気管を加熱する加熱手段である請求項4乃至6のいずれか1項記載の処理装置。

【請求項8】 排ガスの温度を1100℃未満に急冷する手段が、トラップ装置を冷却する手段又は1100℃未満の非酸化性ガスをトラップ装置内に吹き込む手段である請求項4乃至7のいずれか1項記載の処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

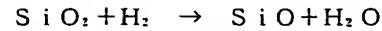
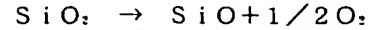
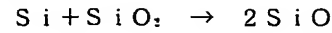
## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、金属ケイ素の窒化処理等の処理方法及び処理装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、金属ケイ素を非酸化性ガス雰囲気下で1150℃以上の温度域で処理する金属ケイ素の処理装置、例えば金属ケイ素を窒素ガス又はアンモニアガスを含む非酸化性ガス雰囲気下で1150～1500℃で窒化ケイ素を製造す

る装置においては、金属ケイ素表面の自然酸化膜が下記式



により一酸化ケイ素ガスとなり、この一酸化ケイ素ガスが処理ガスに同伴され、ガス排気管の内壁に析出・付着し、ガス排気管が狭小化することで炉内圧が上昇し、定常安定運転が困難となったり、最悪の場合、ガス排気管が閉塞し、炉の運転自体を中断せざるを得なくなるといった問題があった。この場合、該一酸化ケイ素析出物はガス排気管内壁に非常に強固に付着するため、高温運転途中での除去は困難であり、一般的な方策としては、運転終了後、ガス排気管を掃除したり、交換をしたりする方法がとられていた。しかし、このような方法では、短時間で運転を終わる場合には効果的であるが、長時間運転、しかも常に新しい金属ケイ素を供給するような連続運転を行う場合には適用が困難であった。更に使用ガスをリサイクル使用する場合にはリサイクル配管内に一酸化ケイ素析出物が剥離した固形分の濃度が高まり、サイクロン、バグフィルター、電気集塵器といった集塵装置を用いても容易に除去できず、リサイクル可能な状態にするためには集塵装置の負荷が大きくなるといった問題があった。この連続金属ケイ素処理装置としては、流動層方式、回転炉方式、移動層方式、トンネル炉方式等が挙げられるが、特に金属ケイ素と雰囲気ガスとの接触効率の高い流動層方式、回転炉方式、移動層方式の場合、その傾向は顕著となる。

【0003】 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、上記一酸化ケイ素のガス排気管内壁への付着を防止した金属ケイ素の処理方法及び処理装置を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】 本発明者らは、上記目的を達成するため、上記一酸化ケイ素のガス排気管内壁への析出・付着防止対策について鋭意検討を行った結果、この一酸化ケイ素ガスの発生量については、1150℃以上で顕著となることが判明し、かつ、析出が1100℃以下の一定温度域で起こっており、ガス排気管を1100℃以上に保持することで析出が防止できること、更に金属ケイ素熱処理装置の外に別途一酸化ケイ素トラップ装置を設け、このトラップ装置内で排ガスを1100℃以下に急冷して排ガス中の一酸化ケイ素を析出させることで、上記問題点を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】 即ち、本発明は、金属ケイ素を非酸化性ガス雰囲気下において1150℃以上の温度域で処理する方法において、この処理によって生じる排ガスをガス排気管内に1100℃以上の温度を保持して流通させると共に、この1100℃以上に保持した排ガスを一酸化ケ

イ素トラップ装置に導入し、このトラップ装置で1100℃未満に急冷して、上記排ガス中の一酸化ケイ素を上記トラップ装置内で析出除去することを特徴とする金属ケイ素の処理方法、及び金属ケイ素を非酸化性ガス雰囲気下において1150℃以上の温度で処理する処理装置本体と、この装置本体に連結されたガス排気管とを具備した金属ケイ素の処理装置において、上記ガス排気管内を流れる排ガスの温度を1100℃以上に保持する手段を設けると共に、上記ガス排気管の先端に一酸化ケイ素トラップ装置を連結し、かつこのトラップ装置に導入された排ガスの温度を1100℃未満に急冷する手段を設けたことを特徴とする金属ケイ素の処理装置を提供する。

【0006】以下、本発明につき更に詳述すると、本発明の金属ケイ素の処理装置は、上述したように、処理装置本体とガス排気管と一酸化ケイ素トラップ装置とを具備するが、更に、上記処理装置本体と連結し、雰囲気ガスを導入するガス導入管や、金属ケイ素を連続的に処理する場合は金属ケイ素導入手段が装置本体と連結して配設される。

【0007】ここで、本発明は、金属ケイ素の直接窒化法による窒化ケイ素の製造や、金属ケイ素の熱処理などに適用され、金属ケイ素の処理装置の方式としては、ボックス炉、流動層反応炉、移動層反応炉、ロータリーキルン、トンネル炉などが好適に用いられ、窒化処理の場合、上記処理装置本体は流動層反応器などの窒化ケイ素製造用反応装置本体として構成されるが、いずれの場合も金属ケイ素を1150℃以上（窒化処理の場合は1150～1500℃）の温度域で非酸化性ガス雰囲気下において処理する加熱室を備えたものである。加熱室は雰囲気ガスを保てる構造を有する必要があるが、ボックス炉、堅型管状炉、横型管状炉が好適に用いられる。また、雰囲気ガスはその目的によって異なり、金属ケイ素粉末を熱処理することを目的にした場合には、Ar及びHe等の不活性ガス、金属ケイ素粉末を窒化させることを目的にした場合にはN<sub>2</sub>ガスもしくはNH<sub>3</sub>ガスを含む非酸化性ガスが用いられる。

【0008】上記装置本体に連結され、この装置本体（加熱室）からの排ガスを系外に排出するガス排気管は1100℃以上に保持することが必要であり、材質としては、1100℃以上の高温に耐えられるものであればよく、例えば、カーボン、SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ムライト質といったセラミックス、Mo、Wといった耐熱金属が好適に用いられる。また、ガス排気管を1100℃以上に保持する手段としては、断熱材で保温したり、強制的に加熱する方法が金属ケイ素の処理装置の構造や条件によって使い分けられる。

【0009】上記ガス排気管の先端には、一酸化ケイ素トラップ装置が連結されるが、一酸化ケイ素トラップ装置は一酸化ケイ素が析出される1100℃未満に排ガス

温度を急冷するものである。好ましくは一般的な金属材料が用いられ、900℃以下に排ガス温度を急冷することが望ましい。その手段としては一酸化ケイ素トラップ装置自体を水冷、空冷などの冷却方法や一酸化ケイ素トラップ装置内にHe、Ar、N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>などの非酸化性ガスを吹き込み、排ガスを急冷する方法、好ましくは非酸化性ガスを一酸化ケイ素トラップ装置の内壁に向かって吹き込み一酸化ケイ素トラップ装置内壁を冷却する方法が好適に用いられる。また、一酸化ケイ素トラップ装置に析出した一酸化ケイ素析出量が運転に悪影響を及ぼすようであれば、随時掻き取りを行うような構造や二系列を並列に設置し切り替え方式にするなどの構造を採用することもできる。

【0010】本発明の金属ケイ素を熱処理する場合は、常法に従って行うことができるが、本発明においては、ガス排気管を流通する排ガスを1100℃以上に保持しているので、排気管内壁に一酸化ケイ素が析出・付着せず、一酸化ケイ素トラップ装置で初めて一酸化ケイ素が析出し、トラップ装置の内壁や床などに付着するものである。従って、金属ケイ素の処理中に排気管内壁が閉塞することがないと共に、上記トラップ装置を通過した排ガスは一酸化ケイ素をほとんど含まないので、リサイクルラインにバグフィルターを設ける程度で容易にリサイクルができると共に、排ガスに随伴して処理物（例えば窒化処理の場合であれば窒化ケイ素）をガス排気管及びトラップ装置内を通して回収する場合、一酸化ケイ素が途中で除去されるので、純良な処理物が得られる。

【0011】本発明によれば、金属ケイ素を非酸化性ガス雰囲気下1150℃以上の温度域で処理する場合において、ガス排気管内を流れる排ガスの温度を1100℃以上に保持し、更に金属ケイ素の処理装置本体の外に急冷した一酸化ケイ素トラップ装置を設けることで、ガス排気管への一酸化ケイ素ガスの析出を防止でき、長時間の安定運転が可能となった。加えて、ガスをリサイクルして使用する場合においても、一酸化ケイ素トラップ装置により一酸化ケイ素は除去されるため、再利用が可能となり経済的である。特に、金属ケイ素を窒素ガス又はアンモニアガスを含有する非酸化性ガスの雰囲気中に1150～1500℃で窒化処理して窒化ケイ素を得る方法及び装置に本発明を適用することにより、窒化ケイ素製造が有利に行われ、とりわけ流動層方式、回転炉方式又は移動層方式により窒化ケイ素の製造が、ガス排気管内壁に一酸化ケイ素の析出・付着によるガス排気管の閉塞が防止されるので、安定定常運転が長期に亘り確実に行われる。

【0012】

【実施例】以下、本発明の一実施例につき図1を参照して説明する。図1は、金属ケイ素粉末を窒素ガスを含む非酸化性ガスで処理して窒化ケイ素粉末を製造する流動層方式による窒化ケイ素製造装置の一例を示すもので、

図中 1 は処理装置本体（流動層反応器）であり、その内部下部にはガス導入孔を有する雰囲気ガス分散板 2 が配設されており、その上方に流動層 3 が形成されるようになっている。4 は金属ケイ素粉末原料供給用のスクリュウフィーダーで、その上部にはホッパー 5 が連結されていると共に、下部には金属ケイ素供給管 6 が連結され、この供給管 6 の下端は流動層 3 の下部に配置されている。また、7 は上記装置本体 1 の下端部に雰囲気ガス導入管 8 を介して連結されるガスブレンダーで、このガスブレンダー 7 には、本実施例では窒素ガスと水素ガスが導入されて混合され、この混合ガスが雰囲気ガス導入管 8 内を通して装置本体 1 内の下端ガス分散室 9 に導入され、次いで分散板 2 のガス導入孔から流動層 3 に供給されるようになっている。また、図中 10 は上記流動層 3 を 1150~1500℃ に加熱する加熱装置であり、11 は圧力計である。

【0013】12 はガス排気管で、その上端は流動層 3 上端位置に配置され、このガス排気管 12 内に排ガスと生成した窒化ケイ素粉末が流入されるようになっている。このガス排気管 12 の下端は、装置本体 1 の下端部を貫通して外部に突出していると共に、その突出部分には断熱材 13 が被覆されており、ガス排気管 12 のこの突出部分内を排ガスが通過する際、排ガス温度が 1100℃ 以上に保持されるようになっている。また、上記ガス排気管 12 の突出下端部には、一酸化ケイ素トラップ装置 14 が連結されていると共に、このトラップ装置 14 には、ローターメーター 15 を介装する窒素ガス導入管 16 が連結され、この窒素ガス導入管 16 よりトラップ装置 14 内に常温の窒素ガスが好ましくはトラップ装置 14 内壁に向かって導入され、トラップ装置 14 内に流入した排ガスの温度を 1100℃ 未満、好ましくは 900℃ 以下に急冷し、排ガス中の一酸化ケイ素を析出させてこのトラップ装置 14 の内壁や床に一酸化ケイ素を付着除去するようになっている。更に、上記トラップ装置 14 には、窒化ケイ素粉末回収器 17 が接続され、この回収器 17 内に上記装置本体 1 内で生成された窒化ケイ素粉末が回収されるようになっていると共に、この回収器 17 に導入された排ガスはバグフィルター 18 により、一部の一酸化ケイ素析出物及び金属ケイ素微粉を除去した後、一部はリサイクルガスとして原料ガスラインに接続し、一部は排ガス排出管 19 により系外に排出されるようになっている。

【0014】以下、上記装置を使用して窒化ケイ素粉末を製造する具体例について述べる。

【実施例 1】窒化原料は、44 μm 以下の金属ケイ素粉末を平均粒子径 0.5 mm に造粒したものをを用い、この造粒粒子をスクリュウフィーダー 4 内に仕込んだ。一方、予め内径 250 mm の処理装置本体（反応器）1 内に窒化ケイ素粉末を 25 kg 仕込み、ガス導入管 8 より窒素ガス 4.8 m<sup>3</sup>/Hr、水素ガス 1.2 m<sup>3</sup>/Hr の

割合で供給し、流動層 3 を形成した後、加熱装置 10 を加熱し、温度を 1300℃ に昇温した。次に、スクリュウフィーダー 4 を作動し、上記造粒原料を 4 kg/Hr の割合で連続的に供給した。流動層 3 内で窒化された窒化ケイ素粉末はガス排気管 12 から排ガスに同伴されて排出され、回収器 17 により回収された。排ガスの一部は、バグフィルター 18 により一部の一酸化ケイ素析出物及び金属ケイ素微粉を除去した後、ガス組成をチェックしながら原料ガスラインに接続し、リサイクルを行った。また、ガス排気管 12 は断熱材 13 により 1150℃ に保温された。排ガス中の一酸化ケイ素の捕集は、一酸化ケイ素トラップ装置 17 内に窒素ガスを 1.5 m<sup>3</sup>/Hr 流入し、ガス温度が 300℃ になるように急冷させて行った。本流動層反応装置を用いて得られた窒化ケイ素粉末は、α 化率 92%、反応率 95% の一定品質の窒化ケイ素粉末であり、内圧上昇等の異常もなく、1ヶ月の連続運転を行うことができた。また、運転終了後、ガス排気管内を観察したところ、一酸化ケイ素の析出物はほぼ痕跡程度の付着量であり、ほとんど問題とならないことが確認された。

【0015】〔比較例 1〕比較のため、断熱材及び一酸化ケイ素トラップ装置を配設しない以外は図 1 と同様の構成の図 2 に示す装置を用い、上記と同様に窒化ケイ素粉末を製造した。得られた窒化ケイ素粉末は、α 化率 92%、反応率 95% の一定品質の窒化ケイ素粉末であったが、運転開始後 8 日目より内圧が上昇し始め、20 日後にはガス排気管が閉塞し、窒化ケイ素粉末の連続排出が困難となったため、運転を中断せざるを得なくなった。降温後、ガス排気管内を観察したところ、一酸化ケイ素析出物の付着が顕著であり、ガス排気管断面積の 9/10 が閉塞していた。

【0016】〔実施例 2〕図 3 に示すような回転炉を用いて窒化ケイ素粉末を製造した。なお、図 1 と同様の構成部材については同じ参照符号を付し、その説明を省略する。処理装置本体（反応器）1 は内径 250 mm のセラミックス製チューブであり、3 度の傾斜角を持たせ、加熱装置 10 により 1300℃ に保持されつつ 1 rpm の回転数で回転させた。窒化ガスは窒素ガス 3 m<sup>3</sup>/Hr、水素ガス 1 m<sup>3</sup>/Hr をガスブレンダー 7 で混合した混合ガスを用い、雰囲気ガス導入管 8 を通して原料の流れと並流に処理装置本体 1 に流入させた。この処理装置本体 1 内に実施例 1 と同様の原料をスクリュウフィーダー 4 を用いて 2 kg/Hr の割合で連続的に供給し、窒化させた後、回収器 17 により回収した。排ガスの一部は、バグフィルター 18 により一部の一酸化ケイ素析出物及び金属ケイ素微粉を除去した後、ガス組成をチェックしながら原料ガスラインに接続し、リサイクルを行った。また、ガス排気管 12 は加熱装置 13' により加熱され、1150℃ に保温された。排ガス中の一酸化ケイ素の捕集は、一酸化ケイ素トラップ装置 14 内にロー

7

ターメーター 15 を介して窒素ガスを  $1 \text{ m}^3/\text{Hr}$  流入し、ガス温度が  $800^\circ\text{C}$  になるように急冷させて行った。その結果得られた窒化ケイ素粉末は、 $\alpha$  化率 94 %、反応率 92 % の一定品質の窒化ケイ素粉末であり、内圧上昇等の異常もなく 1 ヶ月の連続運転を行うことができた。

【0017】

【発明の効果】本発明によれば、ガス排気管内壁への一酸化ケイ素の析出・付着によるガス排気管の閉塞を防止でき、安定定常運転を可能とするものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の処理装置の一実施例を示す概略断面図である。

【図 2】従来の処理装置の一例を示す概略断面図である。

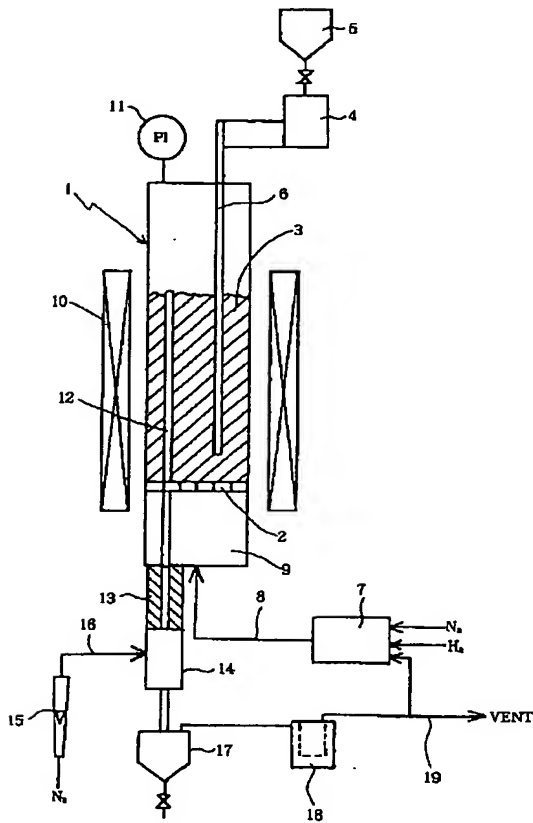
【図 3】本発明の処理装置の他の実施例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

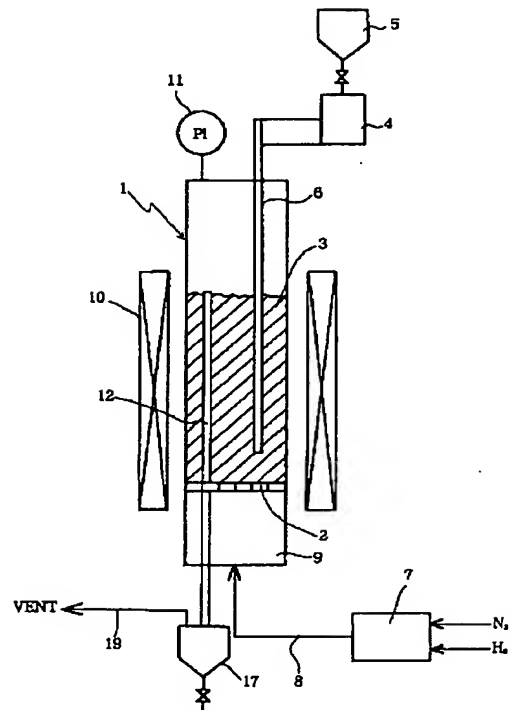
\*

- \* 1 処理装置本体
- 2 ガス分散板
- 3 流動層
- 4 スクリューフィーダー
- 5 ホッパー
- 6 金属ケイ素供給管
- 7 ガスブレンダー
- 8 雰囲気ガス導入管
- 10 加熱装置
- 11 圧力計
- 12 ガス排気管
- 13 断熱材
- 14 一酸化ケイ素トラップ装置
- 15 ローターメーター
- 16 窒素ガス導入管
- 17 回収器
- 18 バグフィルター
- 19 排ガス排出管

【図 1】



【図 2】



【図3】

